

ДВОЙНОЙ ОБМЕН МЕЖДУ ИОНАМИ ХРОМА В КРИСТАЛЛЕ $KZnF_3:Cr^{3+},Cr^{2+}$

М.В.Еремин, С.И.Никитин, Н.И.Силкин, А.И.Цветков, Р.В.Юсупов

Казанский государственный университет
420008 Казань, Россия¹⁾

Поступила в редакцию 1 марта 1995 г.

В оптическом спектре кристалла $KZnF_3$, активированного ионами хрома, обнаружены линии поглощения от пар ионов $Cr^{2+}-Cr^{3+}$ с динамическим перебором электрона от одного иона хрома на другой через промежуточный ион фтора (двойной 180° -обмен). По температурной зависимости интегральной интенсивности линий впервые удалось непосредственно измерить величину интеграла перескока e_g -электрона; $|t_{\text{чн}}| = 1010 \pm 50 \text{ см}^{-1}$.

1. Термин двойной обмен (double exchange) впервые был введен Зинером [1] для объяснения сосуществования проводимости и ферромагнетизма соединений $(La_{1-x}Ca_x)(Mn_{1-x}^{3+}Mn_x^{4+})O_3$. Избыточный положительный заряд (дырка), мигрируя в подрешетке ионов Mn^{3+} , обеспечивает проводимость и вместе с тем поляризует все спины ионов Mn^{3+} в одном направлении, так как при междоузельных прыжках направление спина дырки не изменяется. Иначе говоря, наилучшая проводимость имеет место при параллельной ориентации спинов Mn^{3+} . Андерсон и Хасегава [2], рассмотрев изолированную пару ионов с одним "лишним" электроном, показали, что спин-зависимая часть энергии в паре не может быть описана через произведение спиновых операторов вида $(S_a S_b)$. Энергетический спектр пары, связанной двойным обменом, не подчиняется правилу интервалов Ланде, а является эквидистантным.

Несмотря на важность явления двойного обмена (см. обзор [3]), число экспериментальных работ в этой области незначительно, так как эти исследования сопряжены со значительными трудностями. Фазовые диаграммы веществ с переменной валентностью, как правило, очень сложны. Попытки "вытащить" параметр двойного обмена по макроскопическим характеристикам, в частности по намагниченности, фактически оказались безрезультатными. В данном сообщении мы покажем, что для этой цели весьма успешно может быть применен спектроскопический метод на кристаллах с малой концентрацией пар, связанных двойным обменом, когда проводимость образцов еще мала и не мешает проникновению света в кристалл.

2. Кристаллы $KZnF_3$ имеют структуру перовскита, пространственная группа $R\bar{3}m$. Образцы для исследований были выращены методом Бриджмена-Стокбаргера с использованием фторидов двух- и трехвалентного хрома, концентрация активаторов менялась от 0,1 до 1 вес.%.

В спектрах поглощения приготовленных таким способом образцов наблюдаются характерные линии ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} (рис.1). Широкие полосы, изображенные на этом рисунке, с положением максимумов 454 нм и 675 нм обусловлены поглощением одиночных ионов Cr^{3+} и относятся к переходам ${}^4A_{2g} - {}^4T_{1g}$ и ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$, соответственно. Структура полосы поглощения

¹⁾e-mail: eremin@open.kau.ras.ru

${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$, наблюдающаяся в виде провалов, связана с проявлением состояний ${}^2T_{1g}$ и 2E_g за счет антирезонанса Фано. Наличие в кристаллах ионов Cr^{2+} приводит к появлению в спектре полосы с $\lambda_{max} = 750$ нм, соответствующей переходу ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$.

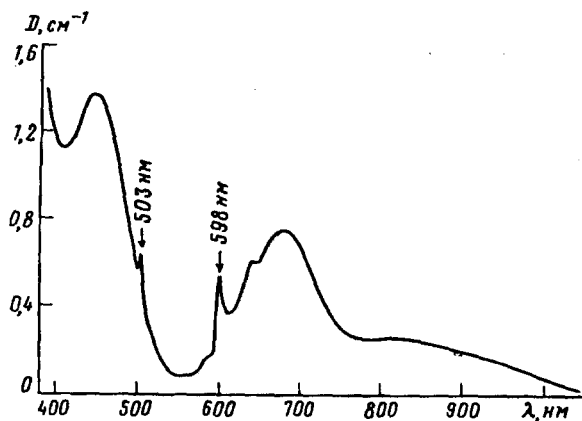


Рис.1. Спектр поглощения кристалла $KZnF_3:Cr^{3+}, Cr^{2+}$ при $T = 300$ К

Кроме того, как видно из рис.1, в спектре наблюдаются две группы узких линий в областях 503 и 598 нм. Их нельзя отнести к переходам ионов Cr^{2+} в состояния с мультиплетностью 3 и 1. Пиковая интенсивность линий 503 нм и 598 нм сравнима с интенсивностью поглощения в широких полосах ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} . Узкие линии в спектрах поглощения и люминесценции ионов группы железа при комнатных температурах обусловлены переходами между состояниями с одинаковой электронной конфигурацией. Обычно они имеют малую интенсивность, поскольку запрещены правилом отбора по спину.

Для выяснения природы этих линий в спектре поглощения нами исследовались зависимости их интенсивности от концентрации ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} на достаточно большой серии образцов. Концентрации ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} определялись по интенсивностям полос поглощения ${}^4A_{2g} - {}^4T_{2g}$ и ${}^5E_g - {}^5T_{2g}$, соответственно. Поскольку в спектре эти полосы перекрываются, для определения их интенсивностей была применена следующая процедура: форма линии поглощения ${}^4A_2 - {}^4T_2$ определялась по спектру кристалла, активированного только ионами Cr^{3+} , и затем вычиталась с определенным коэффициентом из суммарного спектра для выделения линии поглощения только ионов Cr^{2+} .

В результате такой обработки было обнаружено, что интенсивность линий неизвестной природы пропорциональна произведению концентраций ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} . В частности, зависимость интенсивности линии поглощения с $\lambda = 503$ нм как функции произведения концентраций представлена на рис.2. Это обстоятельство однозначно позволяет интерпретировать узкие линии поглощения как линии парных центров ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} . В этом случае становятся также понятными аномально большие величины сил осцилляторов, так как для пар ионов имеет место обменно-индуцированное разрешение электродипольных переходов [4].

Состояния пар ионов с разным зарядом двукратно вырождены по перестановке ионов. Связь ионов в суммарный спин пары S_4 осуществляется путем перебросов электрона с одного иона на другой. В представлении вторичного

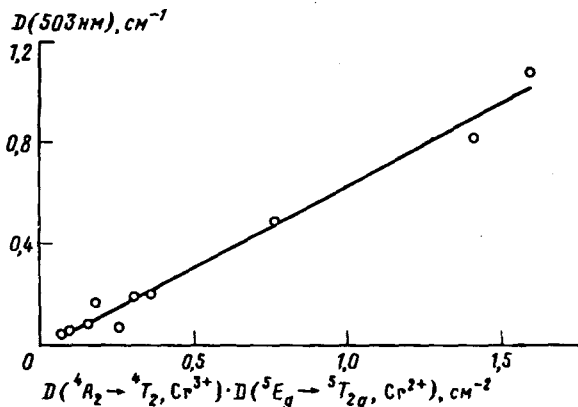


Рис.2. Зависимость интенсивности поглощения линии $\lambda = 503$ нм от произведения концентраций ионов Cr^{3+} и Cr^{2+} , определенных по оптическим плотностям полос поглощения ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ и ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ соответственно

квантования оператор перескока "лишнего" электрона имеет вид

$$\Sigma t_{\alpha\beta}(a_{\alpha}^{+}b_{\beta} + b_{\beta}^{+}a_{\alpha}), \quad (1)$$

где α и β – индексы исходных и конечных состояний мигрирующего электрона через мостиковый ион фтора. Очевидно, что основные состояния октаэдрически координированных ионов $\text{Cr}^{3+}[t_{2g}^3({}^4A_{2g})]$ и $\text{Cr}^{2+}[t_{2g}^3({}^4A_{2g}), e_g, {}^5E]$ обмениваются e_g -электроном, причем один из интегралов перескока $t_{\alpha\beta}$ (по σ -связям с промежуточным ионом фтора) превалирует. Используя технику Рака для кубических точечных групп [5], можно легко проанализировать роль связи "лишнего" электрона с остовом ионов $t_{2g}^3({}^4A_{2g})$. Допустимые значения энергии пары ионов $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, находящейся в основном состоянии, равны

$$E(S_0, S_t) = \pm |t_{\alpha\beta}| \frac{(S_t + 1/2)}{4(2S_0 + 1)}. \quad (2)$$

Полный спин пары S_t принимает значения $7/2, 5/2, 3/2$ и $1/2$. Через S_0 здесь обозначен спин остова, который в данном случае равен $3/2$.

Возбужденное состояние пары ионов $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$, соответствующее линии поглощения $\lambda = 503$ нм, отвечает состоянию ионов $\text{Cr}^{3+}[t_{2g}^3({}^4A_{2g})]$ и $\text{Cr}^{2+}[t_{2g}^3({}^4A_{2g}), e_g, {}^3E]$. Так же, как и в основном состоянии пары, мигрирование e_g -электрона осуществляется по σ -связям. Только теперь направление спина мигрирующего электрона противоположно направлению спина остова $t_{2g}^3({}^4A_{2g})$. Допустимые значения полного спина пары S_t^* теперь равны $5/2, 3/2, 1/2$. Несложный расчет показывает, что и в этом случае энергетический спектр определяется выражением типа (2), а именно,

$$E_{ex}(S_0, S_t^*) = \pm |t_{\alpha\beta}^*| \frac{(S_t^* + 1/2)}{4(2S_0 + 1)}, \quad (3)$$

то есть так же, как и в основном состоянии, он эквидистантен, причем с точностью до небольшого возможного отличия $t_{\alpha\beta}$ и $t_{\alpha\beta}^*$ масштаб эквидистантности тот же самый. Такой результат объясняет наблюдение в области 503 нм одиночной линии, не имеющей структуры даже при низких температурах.

Для анализа температурной зависимости интенсивности линии поглощения 503 нм обратим внимание, что состояние полного спина $S_t = 7/2$ отсутствует

в возбужденном состоянии пары. Электродипольные переходы имеют правило отбора $\Delta S_i = 0$, и, следовательно, линия 503 нм должна быть приписана переходу $S_i(5/2) \rightarrow S_i^*(5/2)$, и ее температурная зависимость должна объясняться распределением Больцмана. Измеренная зависимость приведена на рис.3. Она действительно хорошо аппроксимируется распределением Больцмана и таким образом позволяет определить величину энергетического зазора $E(S_i = 7/2) - E(S_i = 5/2)$, а следовательно, и величину параметра $|t_{\text{иш}}| = 1010 \pm 50 \text{ см}^{-1}$.

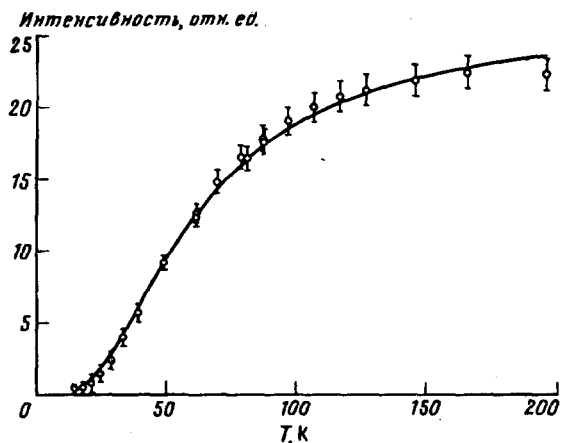


Рис.3. Температурная зависимость интегральной интенсивности линии поглощения $\lambda = 503 \text{ нм}$ парного центра $\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{2+}$

Не останавливаясь на деталях идентификации других возбужденных состояний пары, отметим, что температурная зависимость линии 598 нм имеет аналогичную зависимость и объясняется точно таким же образом.

3. Итак, в настоящем сообщении впервые удалось, насколько нам известно, достаточно надежно измерить величину интеграла перескока e_g -электрона между ионами хрома в $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}$. Совершенно ясно, что подобного типа измерения могут быть повторены на ряде других кристаллов, и, в частности, на оксидных. Наш результат носит принципиальный характер, и его значение выходит за рамки данного сообщения. Интеграл перескока между катионами играет фундаментальную роль в современных теориях сильно-коррелированных систем, и, в частности, в знаменитой $t - J$ -модели. Надежная спектроскопическая информация о параметре t имеет принципиальное значение.

Авторы глубоко благодарны М.В.Митягину и Ш.И.Ягудину за выращивание кристаллов, М.А.Теплову и Н.М.Крейнес за интерес к работе.

1. C.Ziner, Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
2. P.W.Anderson and H.Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955).
3. З.Метфессель и Д.Маттис, Магнитные полупроводники, под редакцией С.В.Вонсовского, М.: Мир, 1972. (S.Methfessel and D.C.Mattis, *Magnetic Semiconductors, Handbuch Der Physik*, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New-York, 1968).
4. Y.Tanabe, T.Moriya, and S.Sugano, Phys. Rev. Lett. **15**, 1023 (1965).
5. Д.Т.Свиридов, Ю.Ф.Смирнов, Теория оптических спектров переходных металлов, М.: Наука, 1977.